

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-36499

(43)公開日 平成10年(1998)2月10日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 G 65/10 65/28	N Q E N Q P		C 08 G 65/10 65/28	N Q E N Q P

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 17 頁)

(21)出願番号	特願平8-203741	(71)出願人	000003126 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22)出願日	平成8年(1996)8月1日	(72)発明者	神野 政弘 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平7-234169	(72)発明者	昇 忠仁 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
(32)優先日	平7(1995)9月12日	(72)発明者	水谷 一美 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
(33)優先権主張国	日本 (J P)		
(31)優先権主張番号	特願平8-48985		
(32)優先日	平8(1996)3月6日		
(33)優先権主張国	日本 (J P)		
(31)優先権主張番号	特願平8-128664		
(32)優先日	平8(1996)5月23日		
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アルキレンオキシド化合物重合用触媒およびポリアルキレンオキシドの製造方法

(57)【要約】

【課題】 アルキレンオキシド化合物を重合させてポリアルキレンオキシドを製造する際に、金属成分を含まず臭気が残留しないポリアルキレンオキシドを効率的に製造する方法を提供する。

【解決手段】 活性水素化合物とホスファゼン化合物の存在下、または活性水素化合物とホスファゼン化合物から導かれる活性水素化合物のホスファゼニウム塩の存在下にアルキレンオキシド化合物を重合させることを特徴とするポリアルキレンオキシドの製造方法。

## 【特許請求の範囲】

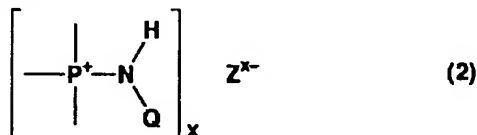
【請求項1】 活性水素化合物および部分構造式(1)

【化1】



(式中、Qは、炭素原子数1ないし20の炭化水素基を表す。)で表されるホスファゼン化合物、または活性水素化合物およびホスファゼン化合物から導かれる部分構造式(2)

【化2】



(式中、Qは、炭素原子数1ないし20の炭化水素基を表し、xはホスファゼニウムカチオンの数を表し、Z<sup>x-</sup>は活性水素化合物のx値のアニオンを表す。)で表される活性水素化合物のホスファゼニウム塩、の存在下にアルキレンオキシド化合物を重合させることを特徴とするポリアルキレンオキシドの製造方法。

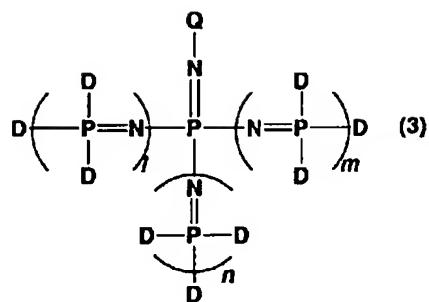
【請求項2】 アルキレンオキシド化合物が、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシドまたはスチレンオキシドである請求項1記載の方法。

【請求項3】 活性水素化合物が水、炭素原子数1ないし20の飽和または不飽和の一価のアルコール類、水酸基数2ないし10を有する炭素原子数2ないし20の多価アルコール類、1ないし2個の水酸基を有する炭素原子数6ないし20の芳香族化合物、炭素原子数1ないし6のカルボン酸、糖類もしくはその誘導体、オリゴアルキレンオキシドまたはポリアルキレンオキシドである請求項1または2記載の方法。

【請求項4】 活性水素化合物が、水、メタノール、エタノール、フェノール、2-ナフトール、酢酸、プロピオン酸、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、デキストロース、シュクロースまたは分子量90ないし10,000のポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、またはそれらのコポリマーである請求項1または2記載の方法。

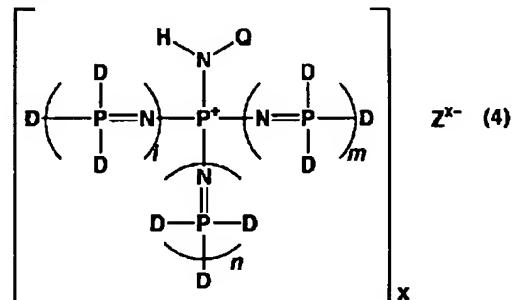
【請求項5】 ホスファゼン化合物が化学式(3)

【化3】



(式中、1、mおよびnは、それぞれ0または3以下の正の整数を表す。Dは同種または異種の、炭素原子数1ないし20の炭化水素基、アルコキシ基、フェノキシ基、チオール残基、チオフェノール残基、一置換アミノ基、二置換アミノ基または5ないし6員環環状アミノ基である。Qは、炭素原子数1ないし20の炭化水素基である。さらには、同一りん原子上のもしくは異なる二個のりん原子上の二個のDが互いに結合し、またDとQとが互いに結合をして、それ環構造を形成することもできる。)で表される化合物であり、活性水素化合物のホスファゼニウム塩が、化学式(4)

【化4】



(式中、1、mおよびnは、それぞれ0または3以下の正の整数を表す。Dは同種または異種の、炭素原子数1ないし20の炭化水素基、アルコキシ基、フェノキシ基、チオール残基、チオフェノール残基、一置換アミノ基、二置換アミノ基または5ないし6員環環状アミノ基である。Qは、炭素原子数1ないし20の炭化水素基である。さらには、同一りん原子上のもしくは異なる二個のりん原子上の二個のDが互いに結合し、またDとQとが互いに結合をして、それ環構造を形成することもできる。xはホスファゼニウムカチオンの数を表し、Z<sup>x-</sup>は活性水素化合物のx値のアニオンを表す。)で表される塩である請求項1ないし4のいずれかに記載の方法。

【請求項6】 化学式(3)および化学式(4)中の1、mおよびnがその順序に関わらず、(2、1、1)、(1、1、1)、(1、1、0)、(1、0、0)または(0、0、0)から選ばれる組み合わせの中の数である請求項5記載の方法。

【請求項7】 化学式(3)および化学式(4)中のD

が、炭素原子数1ないし20の炭化水素基、炭素原子数1ないし20を含むアルコキシ基、炭素原子数6ないし20を含むフェノキシ基、炭素原子数1ないし20を含む一置換アミノ基、同種もしくは異種の炭素原子数1ないし20の炭化水素基が二置換したアミノ基および5ないし6員環環状アミノ基よりなる群から選ばれる同種または異種の基である請求項5または6記載の方法。

【請求項8】 化学式(3)および化学式(4)中のDが、同種もしくは異種の炭素原子数1ないし6のアルキル基が二置換したアミノ基および5ないし6員環環状アミノ基よりなる群から選ばれる同種または異種の基である請求項5または6記載の方法。

【請求項9】 化学式(3)および化学式(4)中のDが、ジメチルアミノ、メチルエチルアミノおよびジエチルアミノよりなる群から選ばれる二置換アミノ基である請求項5または6記載の方法。

【請求項10】 部分構造式(1)、部分構造式(2)、化学式(3)および化学式(4)中のQが、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ノルマルブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、tert-オクチル、ノニルおよびデシルよりなる群から選ばれる炭化水素基である請求項1ないし9のいずれかに記載の方法。

【請求項11】 化学式(3)および化学式(4)中の同一りん原子上のもしくは異なる二個のりん原子上の二個のDが互いに結合して環構造を形成している場合の、りん原子上の二価の基(D-D)が、エチレンジアミノ、トリメチレンジアミノおよびテトラメチレンジアミノの二個の窒素原子にメチル基またはエチル基が一個ずつ置換した二価の基よりなる群から選ばれる二価の基である請求項5ないし10のいずれかに記載の方法。

【請求項12】 化学式(3)および化学式(4)中のDとQとが互いに結合して環構造を形成している場合の、窒素原子およびりん原子を繋ぐ二価の基(D-Q)が、アミノメチレン、アミノエチレンおよびアミノトリメチレンの窒素原子にメチル基またはエチル基が置換した二価の基よりなる群から選ばれる二価の基である請求項5ないし11のいずれかに記載の方法。

【請求項13】 ホスファゼン化合物が、1-tert-ブチル-2, 2, 2-トリス(ジメチルアミノ)ホスファゼン、1-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-2, 2, 2-トリス(ジメチルアミノ)ホスファゼン、1-エチル-2, 2, 4, 4, 4-ペントキス(ジメチルアミノ)-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ -カテナジ(ホスファゼン)、1-tert-ブチル-4, 4, 4-トリス(ジメチルアミノ)-2, 2-ビス[トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ -カテナジ(ホスファゼン)、1-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-4, 4, 4-トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]-2 $\lambda^5$ 、4 $\lambda^5$ -カテナジ(ホスファゼン)または7-エチル-5, 11-ジメチル-1, 5, 7, 11-テトラアザ-6 $\lambda^5$ -ホスファスピロ[5. 5]ウンデカ-1(6)-エンであり、活性水素化合物のホスファゼニウム塩がこれらのホスファゼン化合物と活性水素化合物とから導かれた活性水素化合物のホスファゼニウム塩である請求項1ないし4のいずれかに記載の方法。

【請求項14】 2種以上のアルキレンオキシド化合物を順次に重合させて、2種以上のポリアルキレンオキシド化合物のブロックを含むブロック共重合体を製造する請求項1ないし13のいずれかに記載の方法。

【請求項15】 アルキレンオキシド化合物としてプロピレンオキシドおよびエチレンオキシドを順次に重合させて、ポリプロピレンオキシドとポリエチレンオキシドのブロックを含むブロック共重合体を製造する請求項1ないし14のいずれかに記載の方法。

【請求項16】 請求項1ないし15のいずれかに記載の方法により得られるポリアルキレンオキシド。

【請求項17】 部分構造式(1) (式中、Qは、炭素原子数1ないし20の炭化水素基を表す。)で表されるホスファゼン化合物よりなり、アルキレンオキシド化合物を重合させることによりポリアルキレンオキシドを製造するために使用される触媒。

【請求項18】 部分構造式(2) (式中、Qは、炭素原子数1ないし20の炭化水素基を表し、xはホスファゼニウムカチオンの数を表し、Z<sup>+</sup>は活性水素化合物のx価のアニオンを表す。)で表される活性水素化合物のホスファゼニウム塩よりなり、アルキレンオキシド化合物を重合させることによりポリアルキレンオキシドを製造するために使用される触媒。

【請求項19】 化学式(3) (式中、l、mおよびnは、それぞれ0または3以下の正の整数を表す。Dは同種または異種の、炭素原子数1ないし20の炭化水素基、アルコキシ基、フェノキシ基、チオール残基、チオフェノール残基、一置換アミノ基、二置換アミノ基または5ないし6員環環状アミノ基である。Qは、炭素原子数1ないし20の炭化水素基である。さらには、同一りん原子上のもしくは異なる二個のりん原子上の二個のDが互いに結合し、またDとQとが互いに結合をして、それぞれ環構造を形成することもできる。)で表されるホスファゼン化合物よりなり、アルキレンオキシド化合物を重合させることによりポリアルキレンオキシドを製造するために使用される触媒。

【請求項20】 化学式(4) (式中、l、mおよびnは、それぞれ0または3以下の正の整数を表す。Dは同種または異種の、炭素原子数1ないし20の炭化水素基、アルコキシ基、フェノキシ基、チオール残基、チオ

フェノール残基、一置換アミノ基、二置換アミノ基または5ないし6員環環状アミノ基である。Qは、炭素原子数1ないし20の炭化水素基である。さらには、同一りん原子上のもしくは異なる二個のりん原子上の二個のDが互いに結合し、またDとQとが互いに結合をして、それぞれ環構造を形成することもできる。xはホスファゼニウムカチオンの数を表し、Z<sup>x-</sup>は活性水素化合物のx価のアニオンを表す。)で表される活性水素化合物のホスファゼニウム塩よりなり、アルキレンオキシド化合物を重合させることによりポリアルキレンオキシドを製造するために使用される触媒。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルキレンオキシド化合物を重合させる際に使用する触媒に関する。また、本発明は、活性水素化合物およびホスファゼン化合物、またはそれらから導かれる活性水素化合物のホスファゼニウム塩の存在下に、アルキレンオキシドを重合して得られるポリアルキレンオキシドの製造方法に関するものである。ポリアルキレンオキシドは有機ボリイソシアネート化合物と反応させることによりポリウレタンフォームやエラストマー等の原料または界面活性剤として用いられる重要な重合体である。

## 【0002】

【従来の技術】ポリアルキレンオキシドの製造に用いられる実用的な触媒としては、例えば水酸化カリウムなどの塩基性アルカリ金属化合物が広く用いられている。またこれ以外の触媒については、U.S.P. 3,829,505では、例えば、Zn<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O・ジオキサンで表される化合物を触媒として、開始剤の存在下にプロピレンオキシドからその重合体を得ることを開示しており、特開平2-276821では、亜鉛ヘキサシアノコバルテート錯体で製造したポリオールにナトリウムメチラートを反応させた後、エチレンオキシドを重合させて重合体を得ることを示しており、また特開昭62-232433ではヒュームド・シリカのヘキサンスラリーに1,4-ブタンジオールと非イオン系界面活性剤を加えた分散物にジエチル亜鉛のヘキサン溶液を添加して得られた生成物を用いてエチレンオキシドを重合し重合体を得ることを示している。

【0003】しかしながら上記のような金属を含む触媒を使用しポリアルキレンオキシドを製造した場合には、その金属触媒残渣がポリウレタン製造の際の反応あるいは生成するポリウレタンの物性に悪影響を与えることが知られている。従ってポarialキレンオキシドの製造にあたっては、充分に金属残渣を除くため特別な方法や煩雑な工程が必要となっている。

【0004】一方金属を含まない触媒としては、特開昭50-159595ではアルカンポリオールの存在下に三フッ化ホウ素のエーテル付加物を触媒としてエチレン

オキシドからその重合体を得ている。しかしこの触媒についても充分に除去するには極めて煩雑な工程を要するうえ、重合体中の特異な不純物がウレタンの物性に悪影響を及ぼすことが知られている。また特開昭57-12026ではアルコール類の存在下、アミノフェノール等を触媒としてアルキレンオキシドの重合体を得ており、特開昭56-38323では開始剤にソルビトールを用いてテトラメチルアンモニウムヒドロオキシドを触媒としてプロピレンオキシドを重合させている。しかしながらいずれも触媒の重合活性が充分でないうえ、アミン系の臭気が残留する等の問題点があった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、アルキレンオキシド化合物を重合させてポarialキレンオキシドを製造する際に、効率的かつ臭いを残留させない触媒系を提供することにある。また、本発明の目的は、アルキレンオキシド化合物を重合させてポarialキレンオキシドを製造する際に、効率的かつ臭いを残留させない触媒系を用いてポarialキレンオキシドを製造する方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の目的を達成するために銳意検討を続けた結果、活性水素化合物および金属を含まないホスファゼン化合物、または活性水素化合物とホスファゼン化合物から導かれる活性水素化合物のホスファゼニウム塩の存在下に、アルキレンオキシド化合物を重合させてポarialキレンオキシドを製造する方法が、極めて有効な方法であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】即ち本発明は、活性水素化合物および部分構造式(1)

## 【0008】

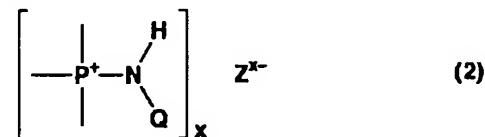
## 【化5】



(式中、Qは、炭素原子数1ないし20の炭化水素基を表す。)で表されるホスファゼン化合物、または活性水素化合物およびホスファゼン化合物から導かれる部分構造式(2)

## 【0009】

## 【化6】



(式中、Qは、炭素原子数1ないし20の炭化水素基を表し、xはホスファゼニウムカチオンの数を表し、Z<sup>x-</sup>

は活性水素化合物のx値のアニオンを表す。)で表される活性水素化合物のホスファゼニウム塩、の存在下にアルキレンオキシド化合物を重合させることを特徴とするポリアルキレンオキシドの製造方法を提供するものである。

【0010】また、本発明は、活性水素化合物および前記の部分構造式(1)で表されるホスファゼン化合物、または活性水素化合物およびホスファゼン化合物から導かれる前記の部分構造式(2)で表される活性水素化合物のホスファゼニウム塩、の存在下にアルキレンオキシド化合物を重合させることにより得られるポリアルキレンオキシドを提供するものである。

【0011】また、本発明は、前記の部分構造式(1)で表されるホスファゼン化合物よりなり、アルキレンオキシド化合物を重合させることによりポリアルキレンオキシドを製造するために使用される触媒を提供するものである。また、本発明は、前記の部分構造式(2)で表される活性水素化合物のホスファゼニウム塩よりなり、アルキレンオキシド化合物を重合させることによりポリアルキレンオキシドを製造するために使用される触媒を提供するものである。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】本発明の方法における活性水素化合物とは活性水素を有する化合物であり、水、または例えばメタノール、ヘキサンオールまたはアリルアルコール等の炭素原子数1ないし20の飽和または不飽和の一価のアルコール類であり、エチレンジオキシド、プロピレンジオキシド、1, 2-ブチレンジオキシド、2, 3-ブチレンジオキシド、スチレンジオキシド、シクロヘキセンジオキシド、エピクロロヒドリン、エピプロモヒドリン、メチルグリジルエーテル、アリルグリシジルエーテルまたはフェニルグリシジルエーテル等のエボキシ化合物である。これらは2種以上を併用してもよい。併用する場合には、複数のアルキレンオキシド化合物を同時に併用する方法、順次に併用する方法または順次を繰り返して行なう方法などがとり得る。

【0015】これらのアルキレンオキシド化合物のうち、エチレンジオキシド、プロピレンジオキシド、1, 2-ブチレンジオキシドまたはスチレンジオキシドが好ましい。

【0016】本発明に用いられるホスファゼン化合物とは、部分構造式(1)

【0017】

【化7】

合物類であり、エタノールアミン、ジエタノールアミンまたはトリエタノールアミン等の水酸基とアミノ基を有するアルカノールアミン等であり、さらにはこれらの化合物を開始剤としてアルキレンオキシドの重合で得られるオリゴアルキレンオキシドやポリアルキレンオキシド等が挙げられる。

【0013】これらのうち、好ましくは、水、炭素原子数1ないし20の飽和または不飽和の一価のアルコール類、水酸基数2ないし10を有する炭素原子数2ないし20の多価アルコール類、1ないし2個の水酸基を有する炭素原子数6ないし20の芳香族化合物、炭素原子数1ないし6のカルボン酸、糖類またはその誘導体、オリゴアルキレンオキシドまたはポリアルキレンオキシドである。水、メタノール、エタノール、フェノール、2-ナフトール、酢酸、プロピオン酸、エチレンジリコール、プロピレンジリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、デキストロース、シュクロースまたは分子量90ないし10, 000のポリエチレンジリコール、ポリプロピレンジリコール、またはそれらのコポリマーがより好ましい。また必要であればこれらの活性水素化合物の2種類以上を併用しても構わない。

【0014】本発明の方法における、アルキレンオキシド化合物としては、エチレンジオキシド、プロピレンジオキシド、1, 2-ブチレンジオキシド、2, 3-ブチレンジオキシド、スチレンジオキシド、シクロヘキセンジオキシド、エピクロロヒドリン、エピプロモヒドリン、メチルグリジルエーテル、アリルグリシジルエーテルまたはフェニルグリシジルエーテル等のエボキシ化合物である。これらは2種以上を併用してもよい。併用する場合には、複数のアルキレンオキシド化合物を同時に併用する方法、順次に併用する方法または順次を繰り返して行なう方法などがとり得る。

【0015】これらのアルキレンオキシド化合物のうち、エチレンジオキシド、プロピレンジオキシド、1, 2-ブチレンジオキシドまたはスチレンジオキシドが好ましい。

【0016】本発明に用いられるホスファゼン化合物とは、部分構造式(1)

#### 【0017】

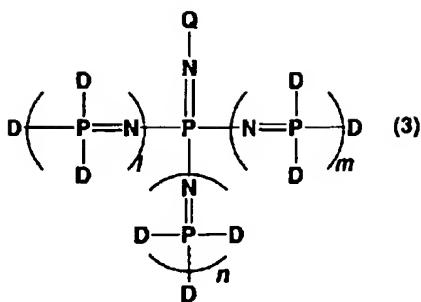
#### 【化7】



(式中、Qは、炭素原子数1ないし20の炭化水素基を表す。)で表される化合物であり、好ましくは化学式(3)

#### 【0018】

#### 【化8】

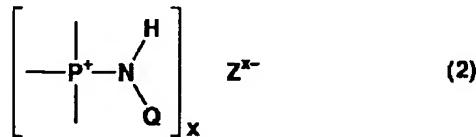


(式中、1、mおよびnは、それぞれ0または3以下の正の整数を表す。Dは同種または異種の、炭素原子数1ないし20の炭化水素基、アルコキシ基、フェノキシ基、チオール残基、チオフェノール残基、一置換アミノ基、二置換アミノ基または5ないし6員環環状アミノ基である。Qは、炭素原子数1ないし20の炭化水素基である。さらには、同一りん原子上のもしくは異なる二個のりん原子上の二個のDが互いに結合し、またDとQとが互いに結合をして、それぞれ環構造を形成することもできる。)で表される化合物である。

【0019】また、活性水素化合物およびホスファゼン化合物から導かれる活性水素化合物のホスファゼニウム塩とは、部分構造式(1)に対応する部分構造式(2)

【0020】

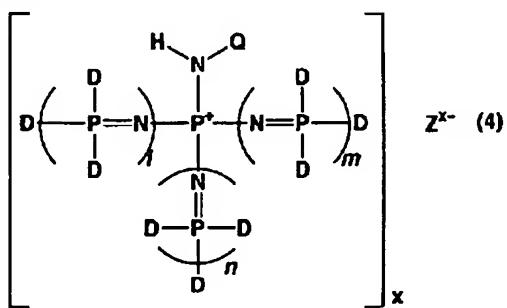
【化9】



(式中、Qは、炭素原子数1ないし20の炭化水素基を表し、xはホスファゼニウムカチオンの数を表し、Z<sup>x-</sup>は活性水素化合物のx価のアニオンを表す。)で表される塩であり、好ましくは化学式(3)に対応する化学式(4)

【0021】

【化10】



(式中、1、mおよびnは、それぞれ0または3以下の正の整数を表す。Dは同種または異種の、炭素原子数1ないし20の炭化水素基、アルコキシ基、フェノキシ基、チオール残基、チオフェノール残基、一置換アミノ

基、二置換アミノ基または5ないし6員環環状アミノ基である。Qは、炭素原子数1ないし20の炭化水素基である。さらには、同一りん原子上のもしくは異なる二個のりん原子上の二個のDが互いに結合し、またDとQとが互いに結合をして、それぞれ環構造を形成することもできる。xはホスファゼニウムカチオンの数を表し、Z<sup>x-</sup>は活性水素化合物のx価のアニオンを表す。)で表される塩である。

【0022】ホスファゼン化合物は強い塩基性を有しているため、活性水素化合物から容易にプロトンを引き抜いてこれらの活性水素化合物のホスファゼニウム塩を生成することはよく知られている。また、上述の活性水素化合物には、分子中に複数個の活性水素を有する化合物が含まれる。そのような活性水素化合物は、有する活性水素を全てプロトンとして与えてホスファゼニウムの塩となることがあるが、一部のみを与えて塩となることもある。その価数を示すxは活性水素化合物の種類により変化して一様ではないが、通常1ないし10であり、好ましくは1である。

【0023】部分構造式(1)、部分構造式(2)、化学式(3)および化学式(4)中のQや化学式(3)および化学式(4)中のDには、本発明の重合反応を阻害しないなら如何なる置換基を含んでいてもよい。

【0024】Dの炭素原子数1ないし20の炭化水素基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ノルマルブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、tert-オクチル、ノニルまたはデシル等のアルキル基であり、アリル、2-メチルアリル、ベンジル、フェネチル、o-アニシル、1-フェニルエチル、ジフェニルメチル、トリフェニルメチルまたはシンナミル等の不飽和結合もしくは芳香族基を有するアルキル基であり、シクロベンチル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル、3-プロピルシクロヘキシル、4-フェニルシクロヘキシル、シクロヘプチルまたは1-シクロヘキセニル等の脂環族基であり、ビニル、スチリル、プロペニル、イソプロペニル、2-メチル-1-プロペニルまたは1, 3-ブタジエニル等のアルケニル基であり、エチニルまたは2-ブロピニル等のアルキニル基であり、フェニル、o-トリル、m-トリル、p-トリル、2, 3-キシリル、2, 4-キシリル、3, 4-キシリル、メシチル、o-クメニル、m-クメニル、p-クメニル、1-ナフチル、2-ナフチルまたはp-メトキシフェニル等の芳香族基が挙げられる。

【0025】Dのアルコキシ基としては、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、ベンチルオキシ、アリルオキシ、シクロヘキシルオキシまたはベンジルオキシ等の炭素数1ないし20を含むアルコキシ基であり、Dのフェノキシ基としては、例

えばフェノキシ、4-メチルフェノキシ、3-ブロビルフェノキシまたは1-ナフチルオキシ等の炭素数6ないし20を含むフェノキシ基であり、Dのチオール残基としては、例えばメチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、イソブロビルチオ、ブチルチオ、イソブチルチオ、tert-ブチルチオ、ベンチルチオ、ヘキシルチオ、ヘプチルチオ、オクチルチオ、tert-オクチルチオ、ノニルチオまたはデシルチオ等の炭素数1ないし20を含むチオール残基であり、Dのチオフェノール残基としては、例えばフェニルチオ、o-トルイルチオ、m-トルイルチオ、p-トルイルチオ、2, 3-キシリルチオ、2, 4-キシリルチオ、3, 4-キシリルチオ、4-エチルフェニルチオまたは2-ナフチルチオ等の炭素数6ないし20を含むチオフェノール残基であり、Dの一置換アミノ基としては、例えばメチルアミノ、エチルアミノ、プロピルアミノ、イソブロビルアミノ、ブチルアミノ、イソブチルアミノ、tert-ブチルアミノ、ベンチルアミノ、ヘキシルアミノ、ヘプチルアミノ、オクチルアミノ、tert-オクチルアミノ、ノニルアミノ、デシルアミノ、1-エチルプロピルアミノ、1-エチルブチルアミノ、アニリノ、o-トルイルアミノ、m-トルイルアミノ、p-トルイルアミノ、2, 3-キシリノアミノ、2, 4-キシリノアミノまたは3, 4-キシリノアミノ等の炭素数1ないし20を含む一置換アミノ基であり、Dの二置換アミノ基としては、例えばジメチルアミノ、ジエチルアミノ、メチルエチルアミノ、ジプロピルアミノ、メチルブロビルアミノ、ジイソブロビルアミノ、ジブチルアミノ、メチルブチルアミノ、ジイソブチルアミノ、ジsec-ブチルアミノ、ジベンチルアミノ、ジヘキシルアミノ、エチルヘキシルアミノ、ジヘブチルアミノ、ジオクチルアミノ、ジtert-オクチルアミノ、エチル-tert-オクチルアミノ、ジノニルアミノ、ジデシルアミノ、ジフェニルアミノ、メチルフェニルアミノ、エチルフェニルアミノ、ジ-o-トルイルアミノ、ジ-2, 3-キシリルアミノまたはフェニルトルイルアミノ等の同種もしくは異種の炭素数1ないし20の炭化水素基が二置換したアミノ基であり、1-ビロリジニル、3-メチル-1-ビロリジニル、1-ビロリル、3-エチル-1-ビロリル、1-インドリル、1-ビペリジル、3-メチル-1-ビペリジル、1-ビペラジニル、4-メチル-1-ビペラジニル、1-イミダゾリジニルまたは4-モルホリニル等のらないし6員環の環状アミノ基が挙げられる。

【0026】Qの具体例はDのうちの炭化水素基として例示した具体例と同じである。同一りん原子上のまたは異なる二個のりん原子上の二個のDが互いに結合して可能な全てまたは一部が環構造を形成している場合の、りん原子上の二個の基(D-D)としては、エチレン、ビニレン、プロピレン、1, 2-シクロヘキサンレン、1, 2-フェニレン、トリメチレン、プロペニレン、テ

トラメチレン、2, 2'-ビフェニレン、1-ブテニレン、2-ブテニレンまたはベンタメチレン等の飽和もしくは不飽和の脂肪族の二価の炭化水素基であり、さらには該二価の基の両端とりん原子間の結合の一方または両方に、酸素原子、硫黄原子および、水素原子またはメチル基、エチル基、ブチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基またはフェニル基等の脂肪族や芳香族炭化水素基が結合した窒素原子からなる群のうちの任意の一個または二個が挿入した形の二価の基が挙げられる。それらの二価の基の具体例としては、例えば、メチレンオキシ、エチレン-2-オキシ、トリメチレン-3-オキシ、メチレンジオキシ、エチレンジオキシ、トリメチレン-1, 3-ジオキシ、シクロヘキサン-1, 2-ジオキシ、ベンゼン-1, 2-ジオキシ、メチレンチオ、エチレン-2-チオ、トリメチレン-3-チオ、テトラメチレン-4-チオ、メチレンジチオ、エチレンジチオ、トリメチレン-1, 3-ジチオ、アミノメチレン、アミノエチレン、アミノトリメチレン、アミノテトラメチレン、N-エチルアミノメチレン、N-シクロヘキシルアミノエチレン、N-メチルアミノトリメチレン、N-ベンジルアミノテトラメチレン、ジアミノメチレン、エチレンジアミノ、ビニレンジアミノ、トリメチレンジアミノ、N, N'-ジメチルエチレンジアミノ、N, N'-ジフェニルエチレンジアミノ、N, N'-ジメチルエチレンジアミノ、N, N'-ジエチルテトラメチレンジアミノまたはN-メチルトリメチレンジアミノ等の基が挙げられる。

【0027】またDとQとが互いに結合して可能な全てまたは一部が環構造を形成している場合の、窒素原子およびりん原子を繋ぐ二価の基(D-Q)としては、上記に示したりん原子上の二価の基と同一の飽和もしくは不飽和の脂肪族の二価の炭化水素基であり、さらには該二価の炭化水素基とりん原子間の結合に、酸素原子、硫黄原子および、水素原子またはメチル基、エチル基、ブチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基またはフェニル基などの脂肪族や芳香族炭化水素基が結合した窒素原子からなる群のうちの任意の一個が挿入した形の二価の基が挙げられる。それらの二価の基の具体例としては、例えば、メチレンオキシ、エチレン-2-オキシ、メチレンチオ、エチレン-2-チオ、アミノメチレン、アミノエチレン、N-メチルアミノメチレン、N-エチルアミノエチレン、N-メチルアミノトリメチレン等の基が挙げられる。

【0028】化学式(3)で表される構造を持つホスファゼン化合物または化学式(4)の塩を導くホスファゼン化合物の具体例を挙げると、Dが同種または異種のアルキル基である場合の例としては例えば、1-tert-ブチル-2, 2, 2-トリメチルホスファゼンまたは1-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-2, 2, 4, 4, 4-ペンタイソプロピル-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$

—カテナジ(ホスファゼン)等が挙げられ、Dが不飽和結合もしくは芳香族基を有するアルキル基である場合の例としては例えば、1-tert-ブチル-2, 2, 2-トリアリルホスファゼン、1-シクロヘキシル-2, 2, 4, 4, 4-ペントアリル-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ —カテナジ(ホスファゼン)または1-エチル-2, 4, 4, 4-トリベンジル-2-トリベンジルホスフォラニリデンアミノ-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ —カテナジ(ホスファゼン)等が挙げられ、Dが脂環族基である場合の例としては例えば、1-メチル-2, 2, 2-トリシクロベンチルホスファゼンまたは1-ブロビル-2, 2, 4, 4, 4-シクロヘキシル-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ —カテナジ(ホスファゼン)等が挙げられ、Dがアルケニル基である場合の例としては例えば、1-ブチル-2, 2, 2-トリビニルホスファゼンまたは1-tert-ブチル-2, 2, 4, 4, 4-ペントアリル-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ —カテナジ(ホスファゼン)等が挙げられ、Dがアルキニル基である場合の例としては例えば、1-tert-ブチル-2, 2, 2-トリ(2-フェニルエチニル)ホスファゼン等が挙げられ、Dが芳香族基である場合の例としては例えば、1-イソプロビル-2, 4, 4, 4-テトラフェニル-2-トリフェニルホスフォラニリデンアミノ-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ —カテナジ(ホスファゼン)等が挙げられる。

【0029】Dがアルコキシ基である場合の例としては例えば、1-tert-ブチル-2, 2, 2-トリメトキシホスファゼン、1-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-2, 2, 4, 4, 4-ペントアイソプロポキシ-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ —カテナジ(ホスファゼン)または1-フェニル-2, 2, 4, 4, 4-ペントベンジルオキシ-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ —カテナジ(ホスファゼン)等が挙げられ、Dがフェノキシ基である場合の例としては例えば、1-メチル-2, 2, 2-トリフェノキシホスファゼンまたは1-tert-ブチル-2, 2, 4, 4, 4-ペント(1-ナフチルオキシ)-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ —カテナジ(ホスファゼン)等が挙げられる。

【0030】Dがチオール残基である場合の例としては例えば、1-tert-ブチル-2, 2, 2-トリメチルチオホスファゼンまたは1-メチル-2, 4, 4, 4-テトライソプロビルチオ-2-トリイソプロビルチオホスフォラニリデンアミノ-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ —カテナジ(ホスファゼン)等が挙げられ、Dがチオフェノール残基である場合の例としては例えば、1-アリル-4, 4, 4-トリフェニルチオ-2, 2-ビス(トリフェニルチオホスフォラニリデンアミノ)-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ —カテナジ(ホスファゼン)等が挙げられる。

【0031】Dが一置換アミノ基である場合の例としては例えば、1-tert-ブチル-2, 2, 2-トリ(メチルアミノ)ホスファゼン、1-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-2, 2, 4, 4, 4-ペントキス(ジメチルアミノ)-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ —カテナジ(ホスファゼン)、1-tert-ブチル

(イソプロピルアミノ)-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ —カテナジ(ホスファゼン)、1-tert-ブチル-2, 4, 4, 4-テトラ(メチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ —カテナジ(ホスファゼン)、1-tert-ブチル-2, 4, 4, 4-テトラ(イソプロピルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ —カテナジ(ホスファゼン)、1-tert-ブチル-2, 4, 4, 4-テトラ(イソプロピルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ —cateナジ(ホスファゼン)、1-tert-ブチル-2, 4, 4, 4-テトラ(アリルアミノ)-2-トリ(アリルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ —cateナジ(ホスファゼン)、1-tert-ブチル-4, 4, 4-トリ(メチルアミノ)-2, 2-ビス[トリ(メチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ —cateナジ(ホスファゼン)、1-tert-ブチル-4, 4, 4-トリ(イソプロピルアミノ)-2, 2-ビス[トリ(イソプロピルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ —cateナジ(ホスファゼン)、1-tert-ブチル-4, 4, 4-トリ(tert-ブチルアミノ)-2, 2-ビス[トリ(tert-ブチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ —cateナジ(ホスファゼン)、1-tert-ブチル-4, 4, 6, 6-ペント(メチルアミノ)-2, 2-ビス[トリ(メチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ , 6 $\lambda^5$ —cateナトリ(ホスファゼン)、1-tert-ブチル-4, 4, 6, 6, 6-ペント(イソプロピルアミノ)-2, 2-ビス[トリ(イソプロピルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ , 6 $\lambda^5$ —cateナトリ(ホスファゼン)、1-tert-ブチル-4, 4, 6, 6, 6-ペント(メチルアミノ)-2-[(2, 2, 2-トリ(メチルアミノ)ホスファゼン-1-イル)-2-[(2, 2, 4, 4, 4-ペント(メチルアミノ)-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ —cateナジ(ホスファゼン)-1-イル]-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ , 6 $\lambda^5$ —cateナトリ(ホスファゼン)等が挙げられる。

【0032】Dが二置換アミノ基である場合の例としては例えば、1-tert-ブチル-2, 2, 2-トリス(ジメチルアミノ)ホスファゼン、1-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-2, 2, 2-トリス(ジメチルアミノ)ホスファゼン、1-エチル-2, 2, 4, 4, 4-ペントキス(ジメチルアミノ)-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ —cateナジ(ホスファゼン)、1-tert-ブチル

-2, 4, 4, 4-テトラキス(ジメチルアミノ)-2  
-トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ- $2\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ -カテナジ(ホスファゼン)、1-tert-ブチル-2, 4, 4, 4-テトラキス(ジイソプロピルアミノ)-2-トリス(ジイソプロピルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ- $2\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ -カテナジ(ホスファゼン)、1-tert-ブチル-2, 4, 4, 4-テトラキス(ジ-n-ブチルアミノ)-2-トリス(ジ-n-ブチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ- $2\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ -カテナジ(ホスファゼン)、1-tert-ブチル-4, 4, 4-トリス(ジメチルアミノ)-2, 2-ビス[トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]- $2\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ -カテナジ(ホスファゼン)、1-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-4, 4, 4-トリス(ジメチルアミノ)-2, 2-ビス[トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]- $2\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ -カテナジ(ホスファゼン)、1-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-4, 4, 4-トリス(メチルエチルアミノ)-2, 2-ビス[トリス(メチルエチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]- $2\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ -カテナジ(ホスファゼン)、1-tert-ブチル-4, 4, 4-トリス(ジエチルアミノ)-2, 2-ビス[トリス(ジエチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]- $2\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ -カテナジ(ホスファゼン)、1-tert-ブチル-4, 4, 4-トリス(ジエチルアミノ)-2, 2-ビス[トリス(ジエチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]- $2\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ -カテナジ(ホスファゼン)、1-tert-ブチル-4, 4, 4-トリス(ジ-n-ブチルアミノ)-2, 2-ビス[トリス(ジ-n-ブチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]- $2\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ -カテナジ(ホスファゼン)、1-tert-ブチル-4, 4, 6, 6, 6-ペンタキス(ジメチルアミノ)-2, 2-ビス[トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]- $2\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ , 6 $\lambda^5$ -カテナトリ(ホスファゼン)、1-tert-ブチル-4, 4, 6, 6, 6-ペンタキス(ジエチルアミノ)-2, 2-ビス[トリス(ジエチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]- $2\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ , 6 $\lambda^5$ -カテナトリ(ホスファゼン)、1-tert-ブチル-4, 4, 6, 6, 6-ペンタキス(ジイソプロピルアミノ)-2, 2-ビス[トリス(ジイソプロピルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]- $2\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ , 6 $\lambda^5$ -カテナトリ(ホスファゼン)、1-tert-ブチル-4, 4, 6, 6, 6-ペンタキス(ジ-n-ブチルアミノ)-2, 2-ビス[トリス(ジ-n-ブチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]- $2\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ , 6 $\lambda^5$ -カテナトリ(ホスファゼン)、1-tert-ブチル-4, 4, 6, 6, 6-ペンタキス(ジメチルアミノ)-2-[2, 2, 2-トリス(ジメチルアミノ)ホスファ

ゼン-1-イル] -2-[2, 2, 4, 4, 4-ペント  
 キス(ジメチルアミノ)-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ -カテナジ  
 (ホスファゼン)-1-イル]-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ , 6 $\lambda^5$   
 -カテナトリ(ホスファゼン)または1-フェニル-  
 2, 2-ビス(ジメチルアミノ)-4, 4-ジメトキシ  
 -4-フェニルアミノ-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ -カテナジ(ホ  
 スファゼン)等が挙げられる。

【0033】Dが5ないし6員環の環状アミノ基である場合の例としては例えば、1-*tert*-ブチル-2, 2, 2-トリ(1-ピロリジニル)ホスファゼン、1-*tert*-ブチル-2, 2, 4, 4, 4-ペンタ(1-ピロリジニル)-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ -カテナジ(ホスファゼン)、1-*tert*-ブチル-2, 2, 4, 4, 4-ペンタ(4-モルホリニル)-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ -カテナジ(ホスファゼン)、1-*tert*-ブチル-2, 2, 4, 4, 4-ペンタ(1-ピペリジニル)-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ -カテナジ(ホスファゼン)、1-*tert*-ブチル-2, 2, 4, 4, 4-ペンタ(4-メチル-1-ピペリジニル)-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ -カテナジ(ホスファゼン)、1-*tert*-ブチル-2, 2, 4, 4-ペンタ(1-イミダゾリル)-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ -カテナジ(ホスファゼン)、1-*tert*-ブチル-2, 4, 4, 4-テトラ(1-ピロリジニル)-2-トリ(1-ピロリジニル)ホスフォラニリデンアミノ-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ -カテナジ(ホスファゼン)、1-*tert*-ブチル-2, 4, 4, 4-テトラ(1-ピペリジニル)-2-トリ(1-モルホリニル)ホスフォラニリデンアミノ-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ -カテナジ(ホスファゼン)、1-*tert*-ブチル-2, 4, 4, 4-テトラ(4-メチル-1-ピペラジニル)-2-トリ(4-メチル-1-ピペラジニル)ホスフォラニリデンアミノ-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ -カテナジ(ホスファゼン)、1-*tert*-ブチル-2, 4, 4, 4-テトラ(1-イミダゾリル)-2-トリ(1-イミダゾリル)ホスフォラニリデンアミノ-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ -カテナジ(ホスファゼン)、1-*tert*-ブチル-4, 4, 4-トリ(1-ピロリジニル)-2, 2-ビス[トリ(1-ピロリジニル)ホスフォラニリデンアミノ]-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ -カテナジ(ホスファゼン)、1-*tert*-ブチル-4, 4, 4-トリ(4-モルホリニル)ホスフォラニリデンアミノ]-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ -カテナジ(ホスファゼン)、1-*tert*-ブチル-4, 4, 4-トリ(1-ピペリジニル)-2, 2-ビス[トリ(1-ピペリジニル)ホスフォラニリデンアミノ]-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ -カテナジ(ホスファゼン)、1-*tert*-ブチル-4, 4, 4-トリ(4-メチル-1-ピペラジニル)-2, 2-ビス[トリ(1-ピペラジニル)ホスフォラニリデンアミノ]-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ -カテナジ(ホスファゼン)、1-*tert*-ブチル-4, 4, 4-トリ(1-ピペリジニル)-2, 2-ビス[トリ(1-ピペリジニル)ホスフォラニリデンアミノ]-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ -カテナジ(ホスファゼン)、1-*tert*-ブチル-4, 4, 4-トリ(4-メチル-1-ピペラジニル)-2, 2-ビス[トリ(1-ピペラジニル)ホスフォラニリデンアミノ]-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ -カテナジ(ホスファゼン)。

リ(4-メチル-1-ビペラジニル)ホスフォラニリデンアミノ]-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ -カテナジ(ホスファゼン)、1-tert-ブチル-4, 4, 4-トリ(1-イミダゾリル)-2, 2-ビス[トリ(1-イミダゾリル)ホスフォラニリデンアミノ]-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ -カテナジ(ホスファゼン)、1-tert-ブチル-4, 4, 6, 6, 6-ペンタ(1-ピロリジニル)-2, 2-ビス[トリ(1-ピロリジニル)ホスフォラニリデンアミノ]-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ , 6 $\lambda^5$ -カテナトリ(ホスファゼン)、1-tert-ブチル-4, 4, 6, 6, 6-ペンタ(1-ピペリジニル)-2, 2-ビス[トリ(1-ピペリジニル)ホスフォラニリデンアミノ]-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ , 6 $\lambda^5$ -カテナトリ(ホスファゼン)、1-tert-ブチル-4, 4, 6, 6, 6-ペンタ(4-モルホリニル)-2, 2-ビス[トリ(4-モルホリニル)ホスフォラニリデンアミノ]-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ , 6 $\lambda^5$ -カテナトリ(ホスファゼン)、1-tert-ブチル-4, 4, 6, 6, 6-ペンタ(4-メチル-1-ビペラジニル)-2, 2-ビス[トリ(4-メチル-1-ビペラジニル)ホスフォラニリデンアミノ]-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ , 6 $\lambda^5$ -カテナトリ(ホスファゼン)または1-tert-ブチル-4, 4, 6, 6, 6-ペンタ(1-ピロリジニル)-2-[2, 2, 4, 4, 4-ペンタ(1-ピロリジニル)-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ -カテナジ(ホスファゼン)-1-イル]-2-[2, 2, 2-トリ(1-ピロリジニル)ホスファゼン-1-イル]-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ , 6 $\lambda^5$ -カテナトリ(ホスファゼン)等が挙げられる。

【0034】さらに同一りん原子上のまたは異なる二個のりん原子上のDが互いに結合して環構造を形成している場合の例としては例えば、2-(tert-ブチルイミノ)-2-ジメチルアミノ-1, 3-ジメチル-1, 3-ジアザ-2 $\lambda^5$ -ホスフィナン等が挙げられる。

【0035】またDとQとが互いに結合して環構造を形成している場合の例としては例えば、5, 7, 11-トリメチル-1, 5, 7, 11-テトラアザ-6 $\lambda^5$ -ホスファスピロ[5, 5]ウンデカ-1(6)-エン、7-エチル-5, 11-ジメチル-1, 5, 7, 11-テトラアザ-6 $\lambda^5$ -ホスファスピロ[5, 5]ウンデカ-1(6)-エン、6, 8, 13-トリメチル-1, 6, 8, 13-テトラアザ-7 $\lambda^5$ -ホスファスピロ[6, 6]トリデカ-1(7)-エン、7-メチル-1, 7-ジアザ-5, 11-ジオキサ-6 $\lambda^5$ -ホスファスピロ[5, 5]ウンデカ-1(6)-エン、7-メチル-1, 7-ジアザ-5-オキサ-11-チア-6 $\lambda^5$ -ホスファスピロ[5, 5]ウンデカ-1(6)-エン、1-tert-ブチルイミノ-1-ジメチルアミノ-1, 3-ジホスファー-2-アザ-3, 3-ジメチル-2-シクロヘキセン-6 $\lambda^5$ -ホスファスピロ-[5, 5]ウンデカ-1(6)-エンまたは1-ジメチルアミ

ノ-1-(2-ジメチルアミノ-2, 2-トリメチレンジアミノホスファゼン-1-イル)-1 $\lambda^5$ -ホスファ-2, 6-ジアザ-1-シクロヘキセン等が挙げられる。

【0036】これらのホスファゼン化合物の合成法は、エイチ、アール、アールコック著「ホスフォラス-ナイトロジェン コンパウンド」アカデミック プレス出版、1972年(H.R. Allcock, Phosphorus-Nitrogen Compounds, Academic Press 1972)またはラインハルド シュベジンガー「ナヒリテン ヘミー テクニック ラボラトリウム」38巻10号1214~1226頁1990年(Reinhard Schwesinger, Nachr. Chem. Tec. Lab., 38 (1990), Nr. 10, 1214-1226)およびラインハルド シュベジンガー他、「ヘミッシュ ペリヒテ」127巻2435~2454頁1994年(Reinhard Schwesinger, Chem. Ber., 1994, 127, 2435-2454)などに詳しく記載されている。例えば、1-tert-ブチル-2, 2, 2-トリアリルホスファゼンは、上記エイチ、アール、アールコック著書114頁に示されているように、エーテル中、トリアリルホスフィンとtert-ブチルアジドを反応させることにより容易に合成でき、例えば、1-フェニル-2, 2-ビス(ジメチルアミノ)-4, 4-ジメトキシ-4-フェニルアミノ-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ -カテナジ(ホスファゼン)は同書の115頁に示されているように、ビス(ジメチルアミノ)クロロホスフィンとフェニルアジドを反応させ、ついでトリエチルアンモニウムアジドと反応させて得られる1-フェニル-2-アジド-2, 2-ビス(ジメチルアミノ)ホスファゼンを、さらにジメトキシフェニルアミノホスフィンと反応させることによって合成できる。

【0037】本発明における化学式(3)で表される化合物または化学式(4)で表される塩の中の1, mおよびnはそれぞれ0または3以下の正の整数を示す。好ましくは0または2以下の正の整数である。より好ましくは1, mおよびnがその順序に関わらず、(2, 1, 1), (1, 1, 1), (1, 1, 0), (1, 0, 0)または(0, 0, 0)から選ばれる組み合わせの中の数である。

【0038】化学式(3)で表されるホスファゼン化合物または化学式(4)で表されるホスファゼニウム塩の中のDが、炭素原子数1ないし20の炭化水素基、炭素数1ないし20を含むアルコキシ基、炭素数6ないし20を含むフェノキシ基、炭素数1ないし20を含む一置換アミノ基、同種もしくは異種の炭素数1ないし20の炭化水素基が二置換したアミノ基および5ないし6員環環状アミノ基よりなる群から選ばれる同種または異種の基であるものが好ましく、なかでも、Dが、例えばジメチルアミノ、ジエチルアミノ、メチルエチルアミノ、ジプロピルアミノ、メチルプロピルアミノ、ジイソプロピルアミノ、ジブチルアミノ、メチルブチルアミ

ノ、ジイソブチルアミノ、ジ-sec-ブチルアミノ等の同種もしくは異種の炭素数1ないし6のアルキル基が二置換したアミノ基および例えば1-ピロジニル、1-ピロリル、1-ペペリジル、1-ピペラジニルまたは4-モルホリニル等の5ないし6員環環状アミノ基から選ばれる同種または異種の置換基であるものがより好ましい。さらに、Dが、ジメチルアミノ、メチルエチルアミノまたはジエチルアミノから選ばれる二置換アミノ基であるものが更に好ましい。

【0039】また、部分構造式(1)、部分構造式(2)、化学式(3)および化学式(4)中のQは、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ノルマルブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、tert-オクチル、ノニルまたはデシル等の炭素数1ないし10のアルキル基が好ましい。

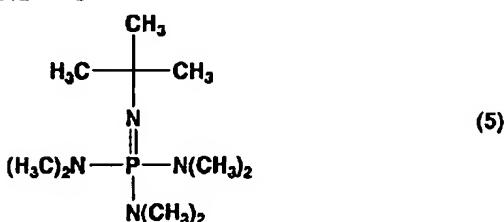
【0040】また、化学式(3)または化学式(4)中の同一りん原子上のもしくは異なる二個のりん原子上の二個のDが互いに結合して環構造を形成している場合の、りん原子上の二価の基(D-D)としては、好ましくは、エチレンジアミノ、トリメチレンジアミノまたはテトラメチレンジアミノの二個の窒素原子にメチル基またはエチル基が一個ずつ置換した二価のN-N'ーメチルまたはエチルー $\alpha$ 、 $\omega$ -アルキレンジアミノ基である。

【0041】さらに、化学式(3)または化学式(4)中のDとQとが互いに結合して環構造を形成している場合の、窒素原子およびりん原子を繋ぐ二価の基(D-Q)としては、好ましくは、アミノメチレン、アミノエチレンまたはアミノトリメチレンの窒素原子にメチル基またはエチル基が置換した二価のN-メチルまたはエチル- $\alpha$ -アミノアルキレン基である。

【0042】これらのホスファゼン化合物または活性水素化合物のホスファゼニウム塩を導くホスファゼン化合物のうち、1-tert-ブチル-2, 2, 2-トリス(ジメチルアミノ)ホスファゼン【化学式(5)】

【0043】

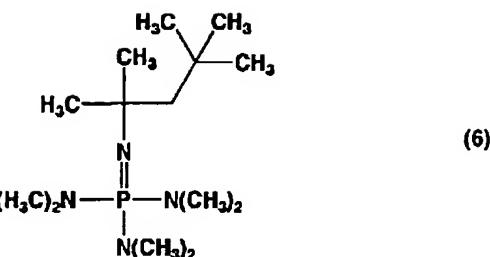
【化11】



、1-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-2, 2-トリス(ジメチルアミノ)ホスファゼン【化学式(6)】

【0044】

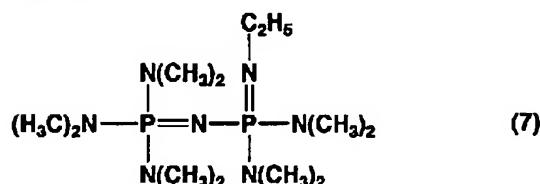
【化12】



、1-エチル-2, 2, 4, 4, 4-ペンタキス(ジメチルアミノ)-2  $\lambda^5$ , 4  $\lambda^5$ -カテナジ(ホスファゼン)【化学式(7)】

【0045】

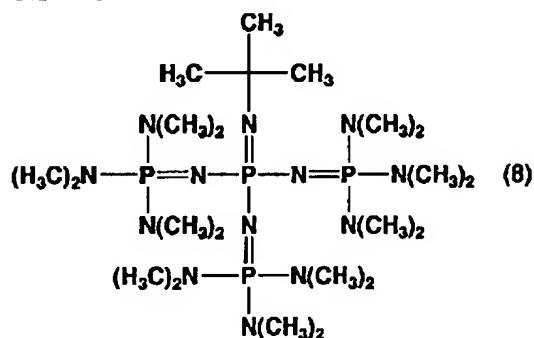
【化13】



、1-tert-ブチル-4, 4, 4-トリス(ジメチルアミノ)-2, 2-ビス[トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]-2  $\lambda^5$ , 4  $\lambda^5$ -カテナジ(ホスファゼン)【化学式(8)】

【0046】

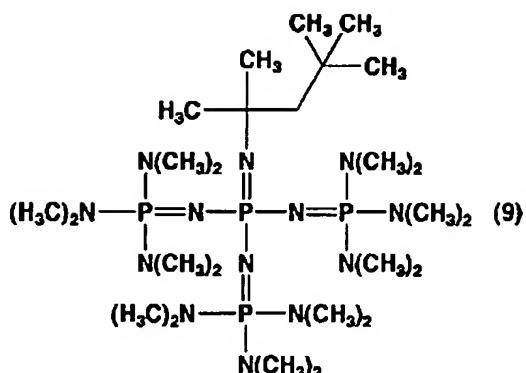
【化14】



、1-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-4, 4, 4-トリス(ジメチルアミノ)-2, 2-ビス[トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]-2  $\lambda^5$ , 4  $\lambda^5$ -カテナジ(ホスファゼン)【化学式(9)】

【0047】

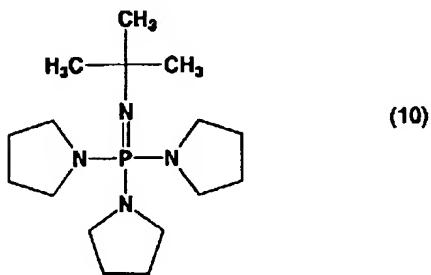
【化15】



、1-tert-ブチル-2, 2, 2-トリ(1-ピロリジニル)ホスファゼン〔化学式(10)〕

【0048】

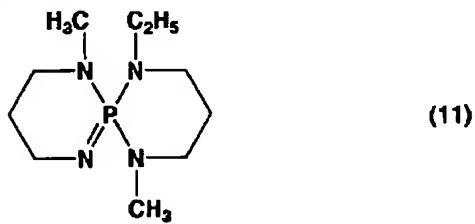
【化16】



または7-エチル-5, 11-ジメチル-1, 5, 7, 11-テトラアザ-6 $\lambda^5$ -ホスファスピロ[5. 5]ウンデカ-1(6)-エン〔化学式(11)〕

【0049】

【化17】



がさらに好ましい。

【0050】本発明の方法においては、これらのホスファゼン化合物を単独で用いても2種以上を併用しても構わない。

【0051】本発明の方法では、上述の活性水素化合物とホスファゼン化合物の存在下にアルキレンオキシド化合物を重合させるが、重合は活性水素化合物とホスファゼン化合物とから系内で生成する活性水素化合物のホスファゼニウム塩を経て開始する。そこで一旦、活性水素化合物とホスファゼン化合物から活性水素化合物のホスファゼニウム塩を別途に作り、これを用いて重合を開始することもできる。この時、その塩を作っている活性水素化合物と同種または異種の活性水素化合物が重合反応系内に存在していてもよい。活性水素化合物とホスファ

ゼン化合物とから活性水素化合物のホスファゼニウム塩を作るには、特に制限はない。通常は、ホスファゼン化合物の溶液を活性水素化合物またはその溶液に加え、通常-50~150°Cの温度範囲で反応させる。そのままもしくは溶媒を除いた後に重合反応に用いることもできるが、場合によっては分離精製した後に重合反応に用いることができる。

【0052】本発明の方法では、2種以上のアルキレンオキシド化合物を併用することもできる。複数のアルキレンオキシド化合物を同時に併用して重合させると、それらの化合物の反応性の差にもよるが、比較的ランダム性の高い共重合体が得られ、2種以上のアルキレンオキシド化合物を順次に重合させると、2種以上のポリアルキレンオキシド化合物のブロックを含むブロック共重合体が得られる。例えば第1種のアルキレンオキシド化合物の重合反応の終了後にそのまま第2種のアルキレンオキシド化合物を重合させると2種類のブロックを含むブロック共重合体が得られる。またこの第2種のアルキレンオキシド化合物の重合終了後、再び元の第1種のアルキレンオキシド化合物を重合させたり、これを繰り返すことにより交互性のブロック共重合体が得られる。3種以上のアルキレンオキシド化合物をこのように併用すれば、さらに複雑なブロック共重合体が得られる。これらのうちアルキレンオキシド化合物としてプロピレンオキシドおよびエチレンオキシドを順次に重合させて、ポリプロピレンオキシド(別名:ポリオキシプロピレン)とポリエチレンオキシド(別名:ポリオキシエチレン)のブロックを含むブロック共重合体を得ることは好ましい。

【0053】アルキレンオキシド化合物の使用量は、特に制限はないが、通常、活性水素化合物とホスファゼン化合物の存在下に重合する場合には存在させる活性水素化合物1モルに対して、また活性水素化合物のホスファゼニウム塩の存在下に重合する場合にはその塩を構成する活性水素化合物の分と系に存在する場合の活性水素化合物の合計の1モルに対して、 $2 \cdot 5 \times 10^5$ モル以下であり、好ましくは $2 \sim 1 \cdot 0 \times 10^5$ モルの範囲であり、より好ましくは $4 \sim 5 \times 10^4$ モルの範囲である。

【0054】ホスファゼン化合物または活性水素化合物のホスファゼニウム塩の使用量としては特に制限されるものではないが、アルキレンオキシド化合物1モルに対して、通常、 $1 \times 10^{-15} \sim 5 \times 10^{-1}$ モルであり、好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルの範囲である。

【0055】重合温度は、使用する原料、開始剤および触媒の種類または量により一様ではないが、通常150°C以下であり、好ましくは10°C~130°C、より好ましくは50°C~120°Cの範囲である。アルキレンオキシド重合時の反応の圧力は、用いる原料、開始剤および触媒の種類や量または重合温度に依存して一様ではないが、通常反応時の圧力として30kg/cm<sup>2</sup>(絶対

圧、以下同様)以下であり、好ましくは0.1~1.0 kg/cm<sup>2</sup>、より好ましくは1~5 kg/cm<sup>2</sup>の範囲である。反応時間は、用いる原料、開始剤および触媒の種類や量または重合温度に依存して一様ではないが、通常40時間以下であり、好ましくは30時間以下、より好ましくは0.5~24時間の範囲である。

【0056】本発明の方法におけるホスファゼン化合物触媒を、重合後の脱触媒の負担を軽減するなどの目的で従来公知の触媒と併用することは構わない。本発明の方法における重合反応の形式は、とくに限定されないが、通常、活性水素化合物とホスファゼン化合物または活性水素化合物のホスファゼニウム塩を含む反応器に、必要量のアルキレンオキシド化合物を一括、分割または連続的に供給する方法が用いられる。

【0057】本発明の方法においては、活性水素化合物、ホスファゼン化合物または活性水素化合物のホスファゼニウム塩およびアルキレンオキシド化合物の希釈もしくは溶解のためや重合反応媒体として、必要ならば溶媒を使用することもできる。使用する場合の溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘブタンまたはシクロヘキサン等の炭化水素化合物、ベンゼンまたはトルエン等の芳香族炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサンまたはアニソール等のエーテル化合物等である。この他本発明の方法の重合反応を阻害しない溶媒なら何でも用いられる。また本発明の方法における重合反応は、必要であれば窒素またはアルゴン等の不活性ガスの存在下に行うこともできる。

【0058】本発明の方法で得られるポリアルキレンオキシドはそのままポリウレタンフォームやエラストマーの原料または界面活性剤に用いることも可能であるが、必要ならば塩酸、硝酸または硫酸等の鉱酸、蟻酸、酢酸またはプロピオン酸等の有機カルボン酸、炭酸ガスまたは酸型イオン交換樹脂等で処理した後に用いることができる。更に水、有機溶媒またはその混合物で洗浄等の常用の精製法を行うこともできる。

#### 【0059】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。

##### 実施例1

原料供給ポンプおよび流量計を連結し、温度測定管、圧力計および攪拌装置を装備した、乾燥窒素で置換された300m<sup>3</sup>のオートクレーブに、254ミリモルのグリセリンと0.50ミリモルの1-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-4,4,4-トリス(ジメチルアミノ)-2,2-ビス[トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]-2λ<sup>5</sup>,4λ<sup>5</sup>-カーテナジ(ホスファゼン)〔化学式(7)、Fukka社製。以下触媒Aとする。〕を仕込み、プロピレンオキシドを反応時圧力3.0 kg/cm<sup>2</sup>(絶対圧、以下同様)前後を保つよう間欠的に供給しながら、反応温度100°Cで17.5時間重合させた。水酸基価358(KOHmg

/gポリマー、以下同様)のポリオキシプロピレントリオール119 gが得られた。このものは、無色透明液で無臭であった。

##### 【0060】実施例2

実施例1と同じ装置に、グリセリンを開始剤として水酸化カリウム触媒で工業的に製造されている水酸基価337のポリオキシプロピレントリオール(以下トリオールAと略称)を開始剤として50ミリモルと0.50ミリモルの1-tert-ブチル-4,4,4-トリス(ジメチルアミノ)-2,2-ビス[トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]-2λ<sup>5</sup>,4λ<sup>5</sup>-カーテナジ(ホスファゼン)〔化学式(6)、Fukka社製。以下触媒Bとする。〕を仕込み、実施例1と同様にしてプロピレンオキシドを反応時圧力3.0 kg/cm<sup>2</sup>、反応温度100°Cで4.8時間重合させた。水酸基価84のポリオキシプロピレントリオール75 gが得られた。このものは無色透明液で無臭であった。

##### 【0061】実施例3

実施例1と同じ装置に、グリセリンを開始剤として水酸化カリウム触媒で工業的に製造されている水酸基価168のポリオキシプロピレントリオール(以下トリオールBと略称)28.4ミリモルと、0.50ミリモルの触媒Bを仕込み、実施例1と同様にしてプロピレンオキシドを反応時圧力3.0 kg/cm<sup>2</sup>、反応温度100°Cで2.3時間重合させた。水酸基価78のポリオキシプロピレントリオール61 gが得られた。このものは無色透明液で無臭であった。またジック社のGPC装置ラボチャート180II(Labchart 180II)にポリマーラボラトリーズ社製のPLgelカラム、5μ、Mixed-Dを用い、テトラヒドロフランを溶離液として測定したこの分子量分布(標準ポリスチレンを用いた較正曲線より算出)はMw/Mn(数平均分子量(Mn)に対する重量平均分子量(Mw)の割合)=1.03と狭い値を示した。

##### 【0062】実施例4

実施例1と同じ装置に、254ミリモルのプロピレンオキシドと0.50ミリモルの触媒Bを仕込み、実施例1と同様にしてプロピレンオキシドを反応時圧力3.0 kg/cm<sup>2</sup>、反応温度100°Cで16時間重合させた。水酸基価200のポリオキシプロピレンジオール123 gが得られた。このものは無色透明液で無臭であった。

##### 【0063】実施例5

実施例1と同じ装置に、グリセリン167ミリモルおよびソルビトール83ミリモルを併用し、2.5ミリモルの触媒Aを仕込み、実施例1と同様にしてプロピレンオキシドを反応時圧力3.0 kg/cm<sup>2</sup>、反応温度120°Cで1.1時間重合させた。水酸基価126のポリオキシプロピレンポリオール181 gが得られた。このものは無色透明液で無臭であった。

## 【0064】実施例6

窒素で $5 \text{ kg/cm}^2$ に加圧できるエチレンオキシドタンクから専用の流量計を通してエチレンオキシドを液状で圧入できるようにした配管を実施例1の装置に追加した。この反応器に150ミリモルのエチレングリコールと3.0ミリモルの1-エチル-2,2,4,4,4-ペンタキス(ジメチルアミノ)-2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ -カーナジ(ホスファゼン)〔化学式(5)、Fuuka社製。以下触媒C〕を仕込み、さらに $2.0 \text{ kg/cm}^2$ の窒素を仕込みエチレンオキシドを上記装置より反応時圧力 $4.0 \text{ kg/cm}^2$ を保つように間欠的に供給し、反応温度 $80^\circ\text{C}$ で2.3時間重合させた。水酸基価197のポリオキシエチレンジオール76gが得られた。このものは、白色の固体であり、無臭であった。

## 【0065】実施例7

実施例1と同じ装置に、125ミリモルのエチレングリコールと2.5ミリモルの触媒Aを仕込み、実施例1と同様にして1,2-ブチレンオキシドを反応時圧力 $2.0 \text{ kg/cm}^2$ 、反応温度 $100^\circ\text{C}$ で2.3時間重合させた。水酸基価184のポリオキシブチレンジオール69gが得られた。このものは無色透明液で無臭であった。

## 【0066】実施例8

実施例1と同じ装置に、125ミリモルのエチレングリコールと2.5ミリモルの触媒Bを仕込み、さらにスチレンオキシド321ミリモルを一括して加え、反応温度 $120^\circ\text{C}$ 、反応圧力 $1.1 \text{ kg/cm}^2$ で2.3時間重合させた。水酸基価303のポリオキシスチレンジオール38gが得られた。このものは、無色透明で無臭であった。

## 【0067】実施例9

実施例6と同じ反応器に、実施例2で用いたトリオールAを50ミリモルおよび触媒Bを0.50ミリモル仕込み、プロピレンオキシドとエチレンオキシドとのモル比が7:3になるようにプロピレンオキシドとエチレンオキシドを連続的にそれぞれ供給し、反応時圧力 $4.0 \text{ kg/cm}^2$ を保つように、反応温度 $100^\circ\text{C}$ で2.3時間重合させた。水酸基価105のポリオキシプロピレンポリオキシエチレントリオール共重合体59gが得られた。このものは無色透明で無臭であった。

## 【0068】実施例10

実施例6と同じ反応器に254ミリモルのトリメチロールプロパンおよび0.50ミリモルの触媒Aを仕込み、さらに $2.0 \text{ kg/cm}^2$ の窒素を仕込み、エチレンオキシドを実施例6と同様に反応時圧力 $4.0 \text{ kg/cm}^2$ を保つように間欠的に供給し、反応温度 $80^\circ\text{C}$ で2.3時間重合させた。水酸基価580のポリオキシエチレントリオール47gが得られた。このものは、白色の固体であり、無臭であった。

## 【0069】実施例11

実施例1と同じ装置に、100ミリモルのN,N'-ジメチルエチレンジアミンおよび0.50ミリモルの触媒Aを仕込み、実施例1と同様にしてプロピレンオキシドを反応時圧力 $3.0 \text{ kg/cm}^2$ 、反応温度 $100^\circ\text{C}$ で2.3時間重合させた。水酸基価590のポリオキシプロピレンジオール69gが得られた。このものは無色透明液で無臭であった。

## 【0070】実施例12

実施例1と同じ装置に、502ミリモルのペンタエリスリトールおよび1ミリモルの触媒Aを仕込み、実施例1と同様にしてプロピレンオキシドを反応時圧力 $3.0 \text{ kg/cm}^2$ 、反応温度 $100^\circ\text{C}$ で8.0時間重合させた。水酸基価662のポリオキシプロピレンテトラオール69gが得られた。このものは無色透明液で無臭であった。

## 【0071】実施例13

実施例1と同じ装置に、実施例1で得られたポリオキシプロピレントリオール50ミリモルおよび触媒Aを0.42ミリモル仕込み、実施例1と同様にプロピレンオキシドを反応時圧力 $3.0 \text{ kg/cm}^2$ 、反応温度 $100^\circ\text{C}$ で4.8時間重合させた。水酸基価78のポリオキシプロピレントリオール84gが得られた。このものは無色透明液で無臭であった。

## 【0072】実施例14

実施例6と同じ反応器に20ミリモルの2-ナフトールと10m1のトルエンおよび2.0ミリモルの1-te<sub>t</sub>-ブチル-2,2,2-トリマー(ジメチルアミノ)ホスファゼン〔化学式(3)、Fuuka社製、以下触媒Dとする。〕を仕込み、さらに $2 \text{ kg/cm}^2$ の窒素を仕込み、エチレンオキシドを実施例6と同様に反応時圧力 $4.0 \text{ kg/cm}^2$ を保つように間欠的に供給し、反応温度 $80^\circ\text{C}$ で24時間重合させた。水酸基価5.8のポリオキシエチレンモノオール192gが得られた。このものは、白色の固体であり、無臭であった。

## 【0073】比較例1

実施例1と同じ装置に、1モルのグリセリンおよび2ミリモルのテトラメチルアンモニウムヒドロオキシドのメタノール溶液(10重量%)を仕込み $110^\circ\text{C}$ に熱し攪拌しながら減圧下にメタノールを除去した。実施例1と同様にプロピレンオキシドを反応時圧力 $3.0 \text{ kg/cm}^2$ 、反応温度 $100^\circ\text{C}$ で36時間重合させ、その後5時間 $150^\circ\text{C}$ に加温し減圧下に揮発分を除去した。得られたポリオキシプロピレントリオールは、まだかなりのアミン臭がしていた。このものの水酸基価は1100であり、収量は153gであった。

## 【0074】比較例2

実施例1と同じ装置に、実施例3で用いたトリオールBを106ミリモルおよび1.9ミリモルのテトラメチルアンモニウムヒドロオキシドのメタノール溶液(10重量%)を仕込み $110^\circ\text{C}$ に熱し攪拌しながら減圧下にメ

タノールを除去した。実施例1と同様にプロピレンオキシドを反応時圧力3.0kg/cm<sup>2</sup>、反応温度100°Cで9時間重合させ、その後5時間150°Cに加温し減圧下に揮発分を除去した。得られたポリオキシプロピレントリオールは、アミンの臭気がしていた。このものの水酸基価は110であり、収量は56gであった。

#### 【0075】比較例3

実施例6と同じ反応器に、425ミリモルのトリメチロールプロパンおよび1.8ミリモルの2,4,6-トリ(ジメチルアミノメチル)フェノール(DMP-30と略称)を仕込み、さらに2kg/cm<sup>2</sup>の窒素を仕込み、実施例6と同様にしてエチレンオキシドを反応時圧力4.0kg/cm<sup>2</sup>を保つように間欠的に供給し、反応温度80°Cで12時間重合させた。その後90°Cに冷却し、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール4ミリグラムを10mlのメタノールに溶解した溶液を加えた。ついで減圧下に揮発分を除去した。得られたポリオキシエチレントリオールは、アミンの臭気がしていた。このものの水酸基価は647であり、収量は67gであった。以上の実施例1~14および比較例1~3における触媒の重合活性を表1にまとめて示した。

#### 【0076】実施例15

実施例6と同様の重合反応器に、254ミリモルのグリセリンと0.50ミリモルの触媒Aを仕込み、プロピレンオキシド100gを反応時圧力3.0kg/cm<sup>2</sup>前後を保つように間欠的に供給しながら、反応温度100°Cで20時間重合させた。次いで30分間10mmHgに保った後、乾燥窒素で常圧に戻した。ここにエチレンオキシド80gを反応時圧力4.0kg/cm<sup>2</sup>前後を保つように間欠的に供給しながら、反応温度100°Cで15時間重合させた。その後30分間10mmHgに保った後、乾燥窒素で常圧に戻し内容物を室温まで冷却した。無色透明で無臭の液体のブロック共重合体192gが得られた。水酸基価は221であった。このブロック共重合体はポリプロピレンオキシドとポリエチレンオキシドのブロックを約1:1の割合(モル比)で含んだポリオキシプロピレンポリオキシエチレントリオールである。

#### 【0077】実施例16

実施例1と同様の重合反応器に、実施例15で得た触媒を含むポリオキシプロピレンポリオキシエチレントリオール96gを仕込み、これに再びプロピレンオキシド49gを反応時圧力3.0kg/cm<sup>2</sup>前後を保つように間欠的に供給しながら、反応温度110°Cで20時間重合させた。次いで30分間10mmHgに保った後、乾燥窒素で常圧に戻し内容物を室温まで冷却した。無色透明で無臭の液体のブロック共重合体144gが得られた。水酸基価は147であった。このブロック共重合体は、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンオキシドおよびポリプロピレンオキシドのブロックをこの順に約

1:1:1の割合(モル比)で含んだポリオキシプロピレンポリオキシエチレンポリオキシプロピレンのトリオールである。

#### 【0078】実施例17

触媒Aとメタノールを反応させることにより、ホスファゼニウム塩である1,1,3,3-テトラメチルブチルアミノトリス[トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウムメトキシド(以下触媒Eとする)を合成した。冷却還流器を装備した300mlのナスフラスコに、上記で合成した10ミリモルのホスファゼニウム塩と50mlのトルエンおよび116gのプロピレンオキシドを仕込み、反応温度を35~40°Cの範囲を保ち20時間重合させた。内容物を50mlの1規定の塩酸水溶液で2回洗浄し、トルエン層を濃縮乾固した。水酸基価5.4のポリオキシプロピレンモノオール112gが得られた。このものは、無色透明液で無臭であった。

#### 【0079】実施例18

触媒Bとフェノールを反応させることにより、ホスファゼニウム化合物であるtert-ブチルアミノトリス[トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウムフェノキシドを合成した。冷却還流器を装備した300mlのナスフラスコに、上記で合成した10ミリモルのホスファゼニウム塩と50mlのトルエンおよび116gのプロピレンオキシドを仕込み、反応温度を35~40°Cの範囲を保ち20時間重合させた。実施例17と同様の後処理をした。水酸基価5.6のポリオキシプロピレンモノオール108gが得られた。このものは、無色透明液で無臭であった。

#### 【0080】実施例19

実施例1と同じ反応器に、254ミリモルのメタノールと0.50ミリモルの触媒Eを仕込み、実施例1と同様にしてプロピレンオキシドを反応時圧力3.0Kg/cm<sup>2</sup>、反応温度100°Cで16時間重合させた。水酸基価170のポリオキシプロピレンモノオール85gが得られた。このものは、無色透明液で無臭であった。

#### 【0081】実施例20

触媒Aと水を反応させることにより、ホスファゼニウム塩である1,1,3,3-テトラメチルブチルアミノトリス[トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウムヒドロキシド(以下触媒Fとする)を合成した。実施例1と同じ反応器に、254ミリモルのグリセリンと上記で合成した0.50ミリモルのホスファゼニウム塩を仕込み、実施例1と同様にしてプロピレンオキシドを反応時圧力3.0Kg/cm<sup>2</sup>、反応温度100°Cで19時間重合させた。水酸基価342のポリオキシプロピレントリオール125gが得られた。このものは、無色透明液で無臭であった。

#### 【0082】実施例21

1-tert-ブチル-2,4,4,4-テトラ(ビロ

リジン-1-イル) -2-トリ(ピロリジン-1-イル) ホスフォラニリデンアミノ-2 $\lambda^5$ 、4 $\lambda^5$ -カテナジ(ホスファゼン)と酢酸を反応させることにより、ホスファゼニウム塩であるtert-ブチルアミノピロリジン-1-イルビス[トリ(ピロリジン-1-イル) ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウムアセテートを合成した。実施例1と同じ反応器に、254ミリモルのグリセリンと5.10ミリモルの上記のホスファゼニウム塩を仕込み、実施例1と同様にしてプロピレンオキシドを反応時圧力3.0kg/cm<sup>2</sup>、反応温度110℃で17時間重合させた。水酸基価464のポリオキシプロピレントリオール95gが得られた。このものは、無色透明液で無臭であった。

#### 【0083】実施例22

実施例6と同様の重合反応器に、254ミリモルのグリセリンと3.05ミリモルの触媒Fを仕込み、プロピレンオキシド100gを反応時圧力3.0kg/cm<sup>2</sup>前後を保つように間欠的に供給しながら、反応温度80℃で12時間重合させた。次いで30分間10mmHgに保った後、乾燥窒素で常圧に戻し内容物を室温まで冷却した。水酸基価は145であった。このブロック共重合体は、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンオキシドおよびポリプロピレンオキシドのブロックをこの順に約1:1:1の割合(モル比)で含んだポリオキシプロピレンポリオキシエチレンポリオキシプロピレンのトリオールである。

た。無色透明で無臭の液体のブロック共重合体103gが得られた。水酸基価は213であった。このブロック共重合体はポリプロピレンオキシドとポリエチレンオキシドのブロックを約1:1の割合(モル比)で含んだポリオキシプロピレンポリオキシエチレントリオールである。

#### 【0084】実施例23

実施例1と同様の重合反応器に、実施例22で得た触媒を含むポリオキシプロピレンポリオキシエチレントリオール101gを仕込み、これに再びプロピレンオキシド50gを反応時圧力3.0kg/cm<sup>2</sup>前後を保つように間欠的に供給しながら、反応温度80℃で12時間重合させた。次いで30分間10mmHgに保った後、乾燥窒素で常圧に戻し内容物を室温まで冷却した。無色透明で無臭の液体のブロック共重合体150gが得られた。水酸基価は145であった。このブロック共重合体は、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンオキシドおよびポリプロピレンオキシドのブロックをこの順に約1:1:1の割合(モル比)で含んだポリオキシプロピレンポリオキシエチレンポリオキシプロピレンのトリオールである。

#### 【0085】

【表1】

表1

例示番号	触媒	開始剤	重合活性 (g/mol 触媒・時間)
実施例 1 A	トリオール	グリセリン	13, 600
2 B	トリオール A		31, 000
3 B	トリオール B		53, 000
4 B	クロロゲン酸	グリセリン	15, 400
5 A	トリオール + シルエート	グリセリン + シルエート	66, 000
6 C	イソレニングリコール	イソレニングリコール	11, 000
7 A	イソレニングリコール	イソレニングリコール	12, 000
8 B	イソレニングリコール	イソレニングリコール	6, 700
9 B	トリオール A	トリオール A	51, 000
10 A	トリオールプロパン	トリオールプロパン	41, 300
11 A	エチレンアミン	エチレンアミン	27, 500
12 A	ベンタエリスリトール	ベンタエリスリトール	12, 700
13 A	実施例1で得たトリオール	実施例1で得たトリオール	35, 000
14 D	2-ナフトール	2-ナフトール	4, 000
比較例 1	M <sub>n</sub> N+OH	トリオール	850
2	M <sub>n</sub> N+OH	トリオール B	3, 300
3	DMP-30	トリオールプロパン	3, 100

## 【0086】

【発明の効果】本発明により、活性水素化合物及びホスファゼン化合物の存在下、または活性水素化合物及びホスファゼン化合物から導かれる活性水素化合物のホスファゼニウム塩の存在下に、アルキレンオキシド化合物を

重合させて、ポリアルキレンオキシドを効率良く製造でき、また得られた重合体は金属成分を含まないうえに、従来のアミン系触媒に比較し臭気の点でも大幅に改良されるという優れた特徴がある。

フロントページの続き

(72)発明者 高木 知三治  
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
東庄化学株式会社内